

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-214338

(43)Date of publication of application : 06.08.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/304
B24B 37/00
C09K 3/14

(21)Application number : 10-008560

(71)Applicant : MEMC KK

(22)Date of filing : 20.01.1998

(72)Inventor : KOMURA TOMOYOSHI

(54) METHOD FOR POLISHING SILICON WAFER**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent contamination on the surface of a silicon wafer due to metal impurity, by using colloidal silica particles obtained by causing methyl silicate refined by distillation to react with water using ammonia as a catalyst in a methanol solvent, and setting the long diameter/short diameter ratio of the colloidal silica particles at a specified or higher value.

SOLUTION: Colloidal silica is used which is obtained by causing reaction between methyl silicate of an ultra high purity from which metal impurity such as iron, nickel, chromium, aluminum, copper or the like is removed by single distillation with reflux or continuous distillation with reflux and water with ammonia or ammonia and aluminum salt as a catalyst in a methanol solvent, and the long diameter/short diameter ratio of the colloidal silica particle is set at 1.4 or higher. In this case, the content of metal impurity in methyl orthosilicate is as follows: iron is less than 1.0 wt.ppb, chromium is less than 0.2 wt.ppb, nickel is 0.1 wt.ppb or less, aluminum is less than 0.5 wt.ppb, and copper is 0.2 wt.ppb or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 1 4 3 3 8

(43) 公開日 平成11年(1999)8月6日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304 6 2 2 B
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00 H
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14 5 5 0 D

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-8560

(71) 出願人 595114023

(22) 出願日 平成10年(1998)1月20日

エム・イー・エム・シー株式会社
東京都千代田区二番町5番地5

(72) 発明者 小村 朋美

栃木県宇都宮市清原工業団地11番2 エム
・イー・エム・シー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡邊 一平

(54) 【発明の名称】 シリコンウェハーの研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 金属不純物によるシリコンウェハー表面の汚染を防止することができ、研磨後のシリコンウェハー表面の電気特性の向上に寄与することができるシリコンウェハーの研磨方法を提供する。

【解決手段】 蒸留により精製した珪酸メチルを、メタノール溶媒中でアンモニア又はアンモニアとアンモニウム塩を触媒として水と反応させることにより得られるコロイダルシリカ粒子を用いる。このコロイダルシリカ粒子の長径／短径比が、1.4以上である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 コロイダルシリカ粒子を主材とした研磨材を用いるシリコンウェハの研磨方法であって、蒸留により精製した珪酸メチルを、メタノール溶媒中でアンモニア又はアンモニアとアンモニウム塩を触媒として水と反応させることにより得られるコロイダルシリカ粒子を用い、且つ該コロイダルシリカ粒子の長径／短径比が、1.4 以上であることを特徴とするシリコンウェハの研磨方法。

【請求項 2】 コロイダルシリカ粒子を主材とした研磨材を用いるシリコンウェハの研磨方法であって、該コロイダルシリカ粒子の主原料である珪酸メチル中の金属不純物の含有量がそれぞれ、鉄が 1.0 重量 p p b 未満、クロムが 0.2 重量 p p b 未満、ニッケルが 0.1 重量 p p b 以下、アルミニウムが 0.5 重量 p p b 未満、銅が 0.2 重量 p p b 以下であることを特徴とするシリコンウェハの研磨方法。

【請求項 3】 コロイダルシリカ粒子が、鉄、ステンレス、スチール、アルミニウム、銅等の金属に非接触な状態で処理し得る容器、機器、配管で構成された製造装置により製造された請求項 1 又は 2 に記載のシリコンウェハの研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シリコンウェハの研磨方法に関し、特にシリコンウェハ基板上の蓄電器等に用いられる酸化シリコン膜の電気特性の向上に寄与するシリコンウェハの研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、半導体素子の製造には、鏡面状に研磨されたシリコンウェハが用いられており、このシリコンウェハ製造の仕上げ工程である最終研磨に使用される研磨材料としては、コロイダルシリカにアンモニア、アルカリ金属等の研磨促進剤と界面活性効果のある湿潤剤を含有する水系組成物が使用されている。

【0003】 コロイダルシリカには、主として 2 種類あり、その一つは、水ガラス等のアルカリ金属珪酸塩の水溶液を脱陽イオン処理することにより得られる球状のコロイダルシリカまたはその会合体であり（以下、水ガラス法シリカという）、もう一つは、触媒として、アンモニア又はアンモニアとアンモニウム塩の存在下でアルコキシシランと水をアルコール溶液中で反応させて得られた球状または長径／短径比が 1.4 以上であるコロイダルシリカ粒子である（以下、ゾルゲル法シリカという）。

【0004】 しかしながら、これらの方法で得られたコロイダルシリカには、鉄、ニッケル、クロム、アルミニウム、銅等の金属不純物が介在しており、これらが研磨時にシリコンウェハ表面に付着し、その結果、シリコンウェハ表面が汚染されるため、半導体特性に悪影

響を与える。特に、初期の半導体製造工程で表面に形成される酸化膜の電気特性を低下させるという問題がある。

【0005】 尚、不純物の含有量は、水ガラス法シリカが圧倒的に多く、ゾルゲル法シリカでは、比較的少ないとされているが、それでも鉄がシリカ当り 10 重量 p p b 以上、クロムとニッケルを合わせて同 2 p p b 以上、アルミニウムが同 5 p p b 以上、銅が同 3 p p b 以上含まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記した従来の課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、珪素以外の金属の含有を極力抑制したコロイダルシリカ粒子を主材とした研磨材を用いることにより、金属不純物によるシリコンウェハ表面の汚染を防止することができ、研磨後のシリコンウェハ表面の電気特性を向上することができるシリコンウェハの研磨方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明によれば、コロイダルシリカ粒子を主材とした研磨材を用いるシリコンウェハの研磨方法であって、蒸留により精製した珪酸メチルを、メタノール溶媒中でアンモニア又はアンモニアとアンモニウム塩を触媒として水と反応させることにより得られるコロイダルシリカ粒子を用い、且つ該コロイダルシリカ粒子の長径／短径比が、1.4 以上であることを特徴とするシリコンウェハの研磨方法が提供される。

【0008】 また、本発明によれば、コロイダルシリカ粒子を主材とした研磨材を用いるシリコンウェハの研磨方法であって、該コロイダルシリカ粒子の主原料である珪酸メチル中の金属不純物の含有量がそれぞれ、鉄が 1.0 重量 p p b 未満、クロムが 0.2 重量 p p b 未満、ニッケルが 0.1 重量 p p b 以下、アルミニウムが 0.5 重量 p p b 未満、銅が 0.2 重量 p p b 以下であることを特徴とするシリコンウェハの研磨方法が提供される。

【0009】 尚、本発明で用いるコロイダルシリカ粒子が、鉄、ステンレス、スチール、アルミニウム、銅等の金属に非接触な状態で処理し得る容器、機器、配管で構成された製造装置により製造されることが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明のシリコンウェハの研磨方法は、蒸留により精製した珪酸メチルを、メタノール溶媒中でアンモニア又はアンモニアとアンモニウム塩を触媒として水と反応させることにより得られるコロイダルシリカ粒子を用い、且つコロイダルシリカ粒子の長径／短径比が、1.4 以上であるものである。

【0011】 以上のように、珪素以外の金属の含有を極力抑制したコロイダルシリカ粒子を主材とした研磨材

を用いることにより、金属不純物によるシリコンウェハー表面の汚染を防止することができ、研磨後のシリコンウェハーの電気特性を向上することができる。

【0012】 ここで、本発明で用いる蒸留方法は、単蒸留でも連続蒸留でもよいが、還流付で行うことが好ましい。これにより、珪酸メチルの精製度および純度がより向上するからである。

【0013】 以下、本発明のシリコンウェハーの研磨方法について詳細に説明する。ここで、シリコンウェハーの研磨方法とは、光学的光沢をもち加工歪のない鏡面ウェハーを製造する工程（ポリッシング）のことであり、アルカリ性コロイダルシリカによるポリッシングの場合、 SiO_2 砥粒による機械的研磨とアルカリ液による化学エッチングとの複合作用によるメカノケミカルプロセスによって説明することができる。

【0014】 このとき、本発明の主な特徴としては、コロイダルシリカ粒子の原料となる珪酸メチルに、還流付単蒸留又は還流付連続蒸留により精製した珪酸メチルを用いたことにある。これにより、鉄、ニッケル、クロム、アルミニウム、銅等の金属不純物が確実に除去された超高純度の珪酸メチルを用いることができるため、極めて金属汚染の少ないコロイダルシリカ粒子を製造することができる。

【0015】 本発明で用いる珪酸メチルの精製方法について、更に詳細に説明する。珪酸メチルの合成方法としては、四塩化珪素にメタノールを添加する方法と金属珪素とメタノールを直接反応させる方法がある。

【0016】 四塩化珪素にメタノールを添加する方法は、原料の四塩化珪素にメタノールを添加し、正珪酸メチルが生成される主反応と、四塩化珪素とメタノールが反応してメタ珪酸メチル、塩化メチルと水が生成される副反応とが同時進行し、生成した水が更に正珪酸メチルと反応して、メタ珪酸メチルとなってしまう、正珪酸メチルの収率が悪くなる欠点があるため、副反応を抑制する必要がある。

【0017】 また、金属珪素とメタノールを直接反応させる方法は、前記の四塩化珪素にメタノールを添加する方法と比較して、副反応がほとんどないことから、工業的にはこの方法が主に用いられている。ただし、反応中に金属珪素の不純物が不動体の膜を形成し、金属珪素の反応率を下げる欠点があるため、工業的には反応触媒の選択が鍵となっている。

【0018】 次に、珪酸メチルの精製方法としては、前記のいずれかの方法で合成された正珪酸メチルを、単蒸留または還流比（製品当りの還流の重量比）が1以下の還流付単蒸留で精製することが好ましく、より高純度の正珪酸メチルを得るためには、還流付連続蒸留で精製することが好ましい。

【0019】 このとき、正珪酸メチル中の金属不純物の含有量がそれぞれ、鉄が1.0重量ppb未満、クロ

ムが0.2重量ppb未満、ニッケルが0.1重量ppb以下、アルミニウムが0.5重量ppb未満、銅が0.2重量ppb以下であることが、極めて金属汚染の少ないコロイダルシリカ粒子を製造する上で重要である。

【0020】 次に、還流付単蒸留又は還流付連続蒸留により精製した珪酸メチルを、メタノール溶媒中でアンモニア又はアンモニアとアンモニウム塩を触媒として水と反応させることにより、コロイダルシリカ粒子を製造する。

【0021】 このとき、コロイダルシリカ粒子の長径／短径比が、1.4以上であることが重要である。これは、コロイダルシリカの一次粒子は、製法の差があっても一般的には球状粒子である。球状一次粒子が局部的に会合して出来る二次粒子の表面も、基本的には一次粒子の表面の一部が露出しているので、被研磨物質にあたるコロイダルシリカの研磨粒子は、球状の表面であるため、研磨ダメージ（研磨時の傷等）が少なくなるからである。

【0022】 ここで、長径／短径比が1.4以上である粒子とは、二個程度の一次粒子が会合して藕型の二次粒子になったもので、粒度分布も極めて狭い特徴を有するものである。このため、研磨圧力が砥粒に均一にかかり、研磨ダメージを少なくすることができる。

【0023】 一方、会合が均一でなく、二次粒子の粒度分布が広くなると、粗粒度が研磨面で高高になり、集中的に研磨圧力を受けるために、研磨面にダメージを与えやすく、また一次粒子だけの球状粒子や、一次粒子が数十個会合した二次粒子（長径／短径が1.4より小さい）である場合、研磨時に粒子が転がり易く、研磨効率が向上しない。

【0024】 更に、本発明では、コロイダルシリカ粒子を製造するにあたり、鉄、ステンレス、スチール、アルミニウム、銅等の金属に非接触な状態で処理し得る容器、機器、配管で構成された製造装置を用いることが、金属不純物による汚染を最小限にすることができるために好ましい。

【0025】 尚、ここで用いる製造装置は、特に限定されないが、例えば、ガラス製容器、樹脂製パイプ、及び接触面が樹脂又は樹脂コーティングされた機器を組み合わせたものであることが好ましい。

【0026】

【実施例】 本発明を実施例に基づいて、更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。尚、本発明のシリコンウェハーの研磨方法によって得られた珪酸メチル及びシリコンウェハーは、以下に示す方法により評価した。

【0027】 （珪酸メチル中の金属不純物の測定方法） 一般的には、原子吸光法で金属不純物を測定するが、今回は、珪酸メチル中に含まれる金属不純物が微量

であるため、誘導結合高周波プラズマ分光分析の質量分析計（ICP-MS）で測定した。

【0028】（コロイダルシリカの粒径測定方法）透過型電子顕微鏡で測定した。

【0029】（シリコンウェハの評価方法1）研磨後、精密洗浄を施したシリコンウェハを、弗酸液滴回収法を用い、シリコンウェハ表面の残留金属を、原子吸光法で測定した。

【0030】（シリコンウェハの評価方法2）研磨後、精密洗浄を施したシリコンウェハを、200℃×1hrで加熱した後、弗酸液滴回収法を用い、シリコンウェハ表面内層の残留金属を原子吸光法で測定した。

【0031】（実施例1、比較例1：珪酸メチル中の*

	鉄 (重量ppb)	クロム (重量ppb)	ニッケル (重量ppb)	アルミニウム (重量ppb)	銅 (重量ppb)
実施例1	<1.0	<0.2	0.1	<0.5	0.2
比較例1	1.5~10	0.2~0.6	0.5~1.5	0.5~6.0	0.5~1.5

【0033】（考察：実施例1、比較例1）表1の結果から、市販の正珪酸メチル（比較例1）と比較して、超高純度正珪酸メチル（実施例1）は、金属不純物の含有量が減少していることが判明した。これにより、還流付蒸留を適切に行うことにより、鉄、ニッケル、クロム、アルミニウム、銅等の金属不純物が確実に除去することができることを確認した。

【0034】（実施例2、比較例2：研磨後のシリコンウェハの評価）ガラス製容器、樹脂製パイプ、及び接触面が樹脂又は樹脂コーティングされた機器を組み合わせた製造装置を用いて、上記の正珪酸メチル（実施例1、比較例1）をメタノール溶媒中でアンモニア又はアンモニアとアンモニウム塩を触媒として水と反応させる※

*金属不純物の評価試験）コロイダルシリカの原料として、正珪酸メチルを用い、これを還流付蒸留することにより、超高純度の正珪酸メチルを精製した（実施例1）。尚、このときの還流付蒸留の条件は、常圧下、ガラス器内で正珪酸メチルを沸騰させ、留出蒸気を内径50mm、長さ500mmのガラス管内にセラミック製充填材を詰めた中を通し、通過した蒸気を濃縮させ、その半量を還流しながら製品として取り出した。次に、市販の正珪酸メチル（比較例1）と実施例1により得られた超高純度正珪酸メチル（実施例1）中の金属不純物の含有量をそれぞれ測定した。以上の結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

20※ことによりコロイダルシリカ粒子をそれぞれ製造した（実施例2、比較例2）。

【0035】上記のそれぞれのコロイダルシリカ（実施例2、比較例2）に、アンモニア、アルカリ金属等の促進剤（具体例：アンモニア）と界面活性効果のある潤滑剤（具体例：ポリプロピレングリコール）を含有する水系組成物を配合した研磨剤を用いてシリコンウェハの研磨を行った後、シリコンウェハの評価をそれぞれ行った。得られたシリコンウェハ表面及び表面内層の残留金属不純物濃度（原子/cm²）の測定結果を表2に示す。

【0036】

【表2】

		鉄 (原子/cm ²)	クロム (原子/cm ²)	ニッケル (原子/cm ²)	アルミニウム (原子/cm ²)	銅 (原子/cm ²)
実施例2	表面 (Surface)	<0.63×10 ¹⁰	<0.22×10 ¹⁰	<0.22×10 ¹⁰	1.17×10 ¹⁰	0.14×10 ¹⁰
	表面内層 (Out Diffusion) (200℃×1h)	<0.63×10 ¹⁰	<0.22×10 ¹⁰	<0.22×10 ¹⁰	1.63×10 ¹⁰	1.80×10 ¹⁰
比較例2	表面 (Surface)	<0.63×10 ¹⁰	<0.22×10 ¹⁰	<0.22×10 ¹⁰	1.32×10 ¹⁰	1.28×10 ¹⁰
	表面内層 (Out Diffusion) (200℃×1h)	<0.63×10 ¹⁰	<0.22×10 ¹⁰	<0.22×10 ¹⁰	1.97×10 ¹⁰	3.41×10 ¹⁰

【0037】（考察：実施例2、比較例2）表2の結果から、本発明（実施例2）は、シリコンウェハ表面及び表面内層の残留金属不純物濃度（原子/cm²）のうち、特に銅の濃度（原子/cm²）の低減に寄与することが判明した。これにより、シリコンウェハ表面欠

陥、デバイス特性及び酸化膜耐圧特性の劣化を予防することができる。

【0038】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のシリコンウェハの研磨方法は、珪素以外の金属の

含有を極力抑制したコロイダルシリカ粒子を主材とした研磨材を用いることにより、金属不純物によるシリコンウェハー表面の汚染を防止することができ、研磨後のシ

リコンウェハー表面の電気特性の向上に寄与することができる。